

BEST AVAILABLE COPY

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 62-046504

(43)Date of publication of application : 28.02.1987

(51)Int.Cl.

H01F 1/02
C08L 63/00

(21)Application number : 60-186188

(71)Applicant : NAKABAYASHI MASAHIKO

(22)Date of filing : 23.08.1985

(72)Inventor : NAKABAYASHI MASAHIKO

(54) THERMOSETTING RESIN MAGNET COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To contrive improvement both in productivity and durability of the titled composition by a method wherein the composition, in which phenol resin is used as a hardening agent, is formed into an bonding agent for a plastic magnet in a state wherein a very small quantity of a cocatalyst is contained in various kinds of epoxy resin. CONSTITUTION: The bonding agent of weight ratio of 5W30%, consisting of epoxy resin, phenol resin and a cocatalyst, is mixed into various kinds of magnetic powder. The phenol resin is the reactive substance consisting of phenol or alkyl phenol and the like and formaldehyde, and also the phenol resin is the novolac type resin reacted by acid catalyst or the resol type resin reacted by alkaline catalyst. The adding quantity of each catalyst is to be 3% or less for resin composition, and a fibrous reinforcing material of 1W30% is added for the purpose of improvement of the heat-resisting property, strength and the like of the molded article. As this composition has the conservative stability of 1W6 months or thereabout at room temperature, no defective molded article is generated in the industrial production, and the deterioration in physical property due to the amine of magnetic powder can be prevented.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C) 1998,2003 Japan Patent Office

特開昭62-46504 (2)

では乾燥して脆くなったり、さらには変形したりすることが多い。また吸水すると磁粉が変質し、磁石としての特性まで変化することがある。その他の熱可塑性樹脂を用いても樹脂本来の特性にもとずく欠点と同様に問題となる。

最近の特許出願公開、昭60-98603にはそのようなプラスチック磁石の特性改善策として結合剤に熱硬化性のプラスチックであるエポキシ樹脂を使用する方法が開示されている。熱硬化性の樹脂は耐熱性が高く、吸水率が低くまた実用段階で変形や寸法変化の少ない材料であることから前記熱可塑性樹脂結合剤を用いたプラスチック磁石よりもはるかに優れた磁石成形品であることは容易に推定されるところである。

この特願では、エポキシ樹脂としては線状脂肪族型、グリシジルエステル型、グリシジリアミン型、脂環族型、ビスフェノールA型、リポラック型、等良く知られているエポキシ樹脂に対して硬化剤にはアミン系硬化剤としてメンセンジアミン、メタフェニレンジアミン、ジアミノジフェニール

メタン、ジアミノジフェニールスルホン、ジシアニジアミド、BF₃-モノエチルアミンを使用しさらに酸無水物系硬化剤としては無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、無水ベンゾフェノンテトラカルボキシル酸、無水メチールナジック酸、無水クロレンド酸等を使用している。

これらのエポキシ樹脂および硬化剤を適当に組合わせて硬化物の熱変形温度が150℃以上のエポキシ樹脂組成物がプラスチック磁石の結合剤として好ましいとしている。しかしこの特願に開示されているプラスチック磁石組成物は以下のような点において問題をかかえている。

アミン系の硬化剤を用いての組成物は保存安定性が短く、工業生産において成形性が短時間で低下し成形できなくなる、多量に使用するアミン化合物が特に活性度の高い希土類磁粉にたいして反応し、磁石特性を低下させる、この特性はとくに成形品を高温で使用する時顕著であるなどの欠点がある。一方酸無水物系の硬化剤はすべて硬化時間が長く、たとえば、0.5-18時間もの硬

化時間が必要で、金型での成形にはほとんど実用出来ないといった欠点があるといえる。いかに硬化物の特性が優れていてもこれでは生産性があまりにも悪く、成形品のコスト的な観点から問題があるといえる。以上のように特開昭60-98603にされているプラスチック磁石用結合剤としてのエポキシ樹脂組成物は実用性、工業的な生産性、コスト面、耐久性といった観点から多くの解決しなければならない課題を抱えているといえる。

そこで本発明者はアミン系あるいは酸無水物系以外の硬化剤を使用時のエポキシ樹脂組成物で前記問題点が解決できないかと考え、種々検討した結果、各種エポキシ樹脂に微量の助触媒の存在下でフェノール樹脂を硬化剤とする組成系をプラスチック磁石の結合剤とする検討を行った。

その結果各種エポキシ樹脂に微量の第3級アミン、イミダゾール等の助触媒を混入した系に例えばフェノールノボラックのような硬化剤をもちいた組成系のエポキシ樹脂結合剤は、ゲル化が秒単位、例えば最も早いものでは60秒以内でゲル化

が起こり、金型からの取り出し時間も例えば120秒以内でも可能である結合剤ができる事を見いだした。

この結果本発明による結合剤を用いてのプラスチック磁石組成物は成形サイクルが大幅に短縮できるこのために大幅な成形品コストの低下が可能である。組成物の保存安定性は室温で1-6ヶ月程度まで可能であることから工業生産で成形不良を発生しないし、磁粉のアミンによる物性低下を起こさない、このため成形磁石の品質が向上する高温使用条件でもアミン障害による磁石としての性能が低下しないといったことが明らかとなった本発明に使用するエポキシ樹脂としてはビスフェノール型、フェノールノボラック型、グリシジルエステル型等どのようなタイプのエポキシ樹脂でも使用が可能で、結合剤としての要求物性によって選択する。

硬化剤としてのフェノール反応物はフェノールとホルムアルデヒドの付加縮合反応物で固形状程度まで反応を進めたノボラック型のものが作業性

特開昭62-46504 (3)

が良好である。フェノールはクレゾール、メタキシレンなどのアルキルフェノールとホルムアルデヒド反応物であってもよい。

硬化促進剤は第3級アミン、各種イミダゾール類、BF₃ピペリジン、トリアゾール類、イミダゾール錯塩、有機酸とイミダゾールとの錯塩等が使用できる。

磁粉としてはハードフェライト、ソフトフェライト、希土類遷移金属系、アルニコ磁石粉、マンガンスマス磁石粉が使用でき磁粉に限定されるものではない。特に活性度が高い希土類磁石粉ではチタン系、あるいはシリコン系等の表面処理剤で処理することによって磁粉の品質低下が改善される。

本発明による磁石成形品の品質をより向上させるためにはポストキュアを行うことが必要であることもある。ポストキュア条件については磁石成形品の要求品質によって決定されるか、あるいはエポキシ樹脂と硬化剤の組み合わせによって決定する。本発明による組成物は繊維状補強材

を1-30%添加することによって大幅に強度、弾性率、耐熱性寸法安定性等を向上させることが出来る。

繊維状補強材としてはガラス繊維、有機合成繊維、ウイスカ、鉱物繊維、カーボン繊維等が使用出来る。

実施例 1.

バリウムフェライト100gと10gのクレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ノボラック型フェノール樹脂5g、2メチルイミダゾール0.1g、ステアリン酸カルシウム0.5gの混合物を90℃のミキシングロールで混合し、冷却後粉砕し成形組成物とした。この成形材料を150℃の成形金型に充填し、120秒間加熱加圧した。硬化物は容易に金型から取り出すことが出来、この状態でも実用できる十分な強度を保持していた。さらに強度を向上させるために150℃でポストキュアを5時間行ったところ曲げ強さが10%向上した。

比較例 1.

バリウムフェライト100gとクレゾール型エポキシ10g、無水トリメリット酸3.3g、ペンジルメチルアミン0.1g、ステアリン酸カルシウム0.5gの配合物を90℃のミキシングロールで混合し冷却後粉砕し、成形材料とした。金型温度を150℃で10分加熱加圧しても成形品は金型から取り出すことはできなかった。

比較例 2.

バリウムフェライト100gとビスフェノール型エポキシ10g、ジアミノジフェニールメタン3gステアリン酸カルシウム0.5gを80℃のミキシングロールで混合し、冷却後粉砕し成形材料とした。この組成物は150℃の金型で15分で成形できたが、成形材料は40℃で2日間保持すると成形性が大幅に低下し、成形出来なくなった。

実施例 2.

実施例1の磁粉を希土類磁粉(Sm(Co, Cu, Fe, Zr)7)100gをシラン系カップリング剤(KBM603)で処理したものに代え

同様組成、手法で成形材料を作成した。この組成物は150℃の金型を用いて120秒で金型からとりだすことができた。

成形直後の試料および150℃で8時間ポストキュアを行った試料について磁束密度を常温および200℃で耐熱試験後の試料について測定した。

試料名	磁束密度の変化率、%
比較例 1	4.5
比較例 2	6.0
実施例 2 試料なし	2.1
試料あり	1.5

この結果を見ても明らかなように本発明の組成物は磁粉の性能低下が他の組成物に比べて少ないことが明らかである。

実施例 3.

実施例1の組成物のミキシングロール混合時に5gのガラス繊維を混入して成形材料を作成した

特開昭 62-46504 (4)

繊維状補強材を添加されたプラスチック磁石成形品は力学的強度の向上が認められた